

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-34083

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>  
D 06 M 15/19

識別記号 庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月5日

9048-3B D 06 M 15/19  
9048-3B 10/00

G※

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステル繊維コーティング加工布およびその製造法

⑯ 特 願 平2-134772

⑰ 出 願 平2(1990)5月24日

⑱ 発 明 者 関 昌 夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内⑲ 発 明 者 河 合 富 美 子 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内⑳ 発 明 者 小 出 和 佳 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内㉑ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリエステル繊維コーティング加工布  
およびその製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 分散染料で染色されたポリエステル繊維からなるコーティング加工布であって、かつ該コーティング膜が架橋構造を有することを特徴とするポリエステル繊維コーティング加工布。

(2) コーティング膜に含有される架橋構造が、薄膜状である請求項(1)記載のポリエステル繊維コーティング加工布。

(3) 架橋構造である部分が、コーティング膜の重量に対し3～95%である請求項(1)記載のポリエステル繊維コーティング加工布。

(4) ポリエステル繊維布帛をコーティング加工するに際し、該布帛を分散染料で染色した後、コーティング加工し、次いで該コーティング膜面を物理的架橋処理することを特徴とするポリエステル繊維コーティング加工布の製造法。

(5) 物理的架橋処理が、紫外線照射処理である請求項(4)記載のポリエステル繊維コーティング加工布の製造法。

(6) 紫外線照射に用いられる紫外線が、300nm以下の波長を有する紫外線成分を含むものである請求項(4)記載のポリエステル繊維コーティング加工布の製造法。

(7) 物理的架橋処理が、低温プラズマ処理である請求項(4)記載のポリエステル繊維コーティング加工布の製造法。

(8) 低温プラズマ処理条件が、重合性を有しない無機ガス雰囲気下で、真空度が0.01～0.4 Torrもしくは1～10 Torrの範囲であり、かつプラズマ出力が2～8 W/cm<sup>2</sup>の条件である請求項(7)記載のポリエステル繊維コーティング加工布の製造法。

(9) 物理的架橋処理が、放射線照射処理である請求項(4)記載のポリエステル繊維コーティング加工布の製造法。

(10) 放射線が、電子線である請求項(9)記載のポ

リエステル繊維コーティング加工布の製造法。

(ii) 電子線照射の照射線量が、1～60 Mradである請求項(i)記載のポリエステル繊維コーティング加工布の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は、染料移行性のないポリエステル繊維コーティング加工布及びその製造法に関する。

#### [従来の技術]

従来から産業資材用途やスポーツ衣料用途などに撥水性、防水性、透湿防水性などの性能を有するコーティング加工が数多く行なわれている。

これらのコーティング加工布に使用される繊維素材は、ナイロン系繊維が主である。

しかし、ナイロン系繊維は寸法安定性、防シワ性などの機械的特性に加え、耐光性、湿潤堅ろう度、耐塩素堅ろう度などに本質的な欠点を伴うものであった。

これに対し、機械的特性にすぐれ、ウォッシュアンドウェア性などの機能を有するポリエステル

したがって、コーティング加工布において、濃色染色部分に、淡色染色または白色のコーティング面が接触すると、該濃色染色側の染料が、淡色染色または白色のコーティング面に容易に移行し汚染を生ずるのである。

したがって、ポリエステル繊維のコーティング加工布の需要が全く伸びないまま今日に至っているのが実状である。このような理由のためか、現実には、前述のように性能が劣るものであっても、ナイロン、木綿あるいはカチオン可染ポリエステル素材を使用したコーティング加工布が用いられているのが実状である。

すなわち、ポリエステル繊維コーティング加工布の移行汚染を防止する方法は、現在のところ提案されていない。

#### [発明が解決しようとする課題]

本発明は、かかるポリエステル繊維コーティング加工布の染料移行について、鋭意検討したところ、該コーティング膜を特定な構造にすることにより、優れた移行防止効果を発揮することを究明

系繊維をコーティング基布として使用する動きが高まってきている。

しかし、ポリエステル系繊維を、アクリル、ウレタン、塩ビなどのコーティング樹脂を用いてコーティングした場合、ポリエステル繊維が予め染色されているものを使用すると、染着した分散染料が該繊維とコーティング膜とが接触している部分において、該染料が該膜内に経時的に移行し汚染するという致命的欠点があった。

この理由は、まず、第1に、ナイロンの酸性染料による染色のように繊維と染料が化学的に結合されて達成される染着機構とは異なり、ポリエステル繊維の分散染料による染色の場合は、繊維基質を弛緩し、染料分子を物理的に押し込んで染色するものであり、繊維と染料の結合力は相対的に弱く、第2に、分散染料は有機溶剤や合成樹脂に対し溶解性、親和性を有する特性を有することから、これらが相乗的に作用して、コーティング加工により繊維内の染料が染み出してコーティング膜層に移行するものと考えられる。

して完成されたものである。

本発明は、分散染料の移行防止性に優れたポリエステル繊維コーティング加工布およびその製造法を提供せんとするものである。

#### [課題を解決するための手段]

本発明はかかる目的を達成するため、次のような構成を有する。

すなわち、本発明のポリエステル繊維コーティング加工布は、分散染料で染色されたポリエステル繊維からなるコーティング加工布であって、かつ該コーティング膜が架橋構造を有することを特徴とするものである。

また、本発明のポリエステル繊維コーティング加工布の製造法は、ポリエステル繊維布帛をコーティング加工するに際し、該布帛を分散染料で染色した後、コーティング加工し、次いで該コーティング膜面を物理的架橋処理することを特徴とするものである。

本発明のポリエステル繊維コーティング加工布は、上述の製造法において、物理的架橋処理とし

て、紫外線照射処理、低温プラズマ処理ならびに放射線照射処理から選ばれた処理を用いる方法によって製造することができるものである。

#### 〔作用〕

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明でいうポリエステル繊維としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートあるいはこれらに第3成分、たとえばイソフタル酸スルホネート、アジピン酸、イソフタル酸、ポリエチレングリコールなどを共重合して得られる繊維、または、これらの共重合体やポリエチレングリコールをブレンドして得られる繊維などを使用することができる。

かかるポリエステル繊維からなる布帛としては、該繊維からなる織編物ならびに不織布などを使用することができる。

なお、かかるポリエステル系繊維は、長繊維、短繊維のいずれでもよいし、かかる繊維からなる原綿、トウ、糸条などのいずれの形態でもよく、さらにこれらに他の繊維、たとえば木綿、羊毛、

ナイロンなどを本発明の効果を阻害しない範囲内で混用しても差支えない。

本発明でいう分散染料としては、通常ポリエステル繊維製品の染色に適用される公知の分散染料を使用することができ、格別、特殊な染料である必要はない。また、かかる分散染料でポリエステル繊維を染色する方法も、通常行なわれる方法でよく、特に選択して使用する必要もない。

本発明のコーティング加工としては、一般におこなわれる方法を使用することができ、特に限定されるものではない。

かかるコーティング加工法としては、たとえば、ポリエステル繊維布帛の少くとも片面に、ディップニップ方式、浸漬方式、乾式コーティング方式あるいは湿式コーティング方式、さらにはラミネート方式等の方法を使用することができる。

かかるコーティング加工に使用される樹脂としては、通常かかるコーティング加工に使用される樹脂であれば使用することができるが、特に染料移行のはげしいポリウレタン系樹脂、ポリアクリ

ル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂に優れた効果を発揮する。さらに、特にこれらの樹脂の乾式コーティング膜、湿式コーティング膜ならびにラミネート膜に効果が著しい。

本発明はかかるコーティング加工布のコーティング膜に架橋構造を形成したものである。

かかる架橋構造の存在の程度は、コーティング用樹脂の溶媒により溶解テストを行えば、ただちにわかる。つまり、ウレタン系樹脂の場合、該樹脂の溶媒であるジメチルフォルムアミドに溶解すれば、該膜の内、架橋部は完全に溶解せず不溶物として確認できる。

かかる架橋構造の量は、コーティング膜の重量に対して、好ましくは3～95%、さらに好ましくは5～90%、特に好ましくは10～70%であるのがよい。また、かかる架橋構造部分は、該繊維表面に、好ましくは薄膜層として存在するものが、染料移行防止性の上からよい。架橋構造の量が多い程、染料移行防止性に優れていて好ましいが、95%を越えると、布帛の硬度が高くなる傾

向を示し、布帛としての特性上の面から問題がある。

かかるコーティング膜の架橋構造は、コーティング加工されてなるコーティング膜に、物理的架橋処理、すなわち、紫外線照射処理、低温プラズマ処理あるいは放射線照射処理のいずれかの架橋処理によって形成されるものである。

また、本発明の着色コーティング加工布は、該コーティング加工の前の段階で分散染料による染色を施すのが、染色堅牢度の上から好ましい。

次に、上述コーティング被膜の物理的架橋方法について具体的に説明する。

まず、第1に、紫外線照射処理について説明する。

本発明の紫外線照射処理に用いられる装置は、公知の装置を使用することができる。

その場合、光源としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、クセノンランプ、低圧水銀ランプなどを使用することができ、特に限定されるものではない。

しかし、架橋反応速度が早く、染料分解を起こさないことから300nm以下の波長を含む紫外線が好ましく使用される。その中でも、特に184.9および253.7nmにピークを持つ低圧水銀ランプが好ましく使用される。

本発明の紫外線照射条件としては、照射照度は好ましくは3mW/cm<sup>2</sup>以上、さらに好ましくは10mW/cm<sup>2</sup>以上、特に好ましくは30mW/cm<sup>2</sup>以上で、好ましくは数秒から数分の処理時間のものが使用することができる。かかる条件は、目的に応じて照度と処理時間を決定することができる。また、紫外線照射の雰囲気としては、常圧雰囲気のみならず減圧あるいは加圧雰囲気など、いずれの条件でも実施することができる。

第2に、低温プラズマ処理について説明する。

本発明の低温プラズマとしては、20Torr以下の減圧下で、重合性を有しない無機ガス、たとえばAr、N<sub>2</sub>、He、CO<sub>2</sub>、CO、O<sub>2</sub>、空気、水蒸気などの雰囲気下で発生するグロー放電が、

第3に、本発明の放射線処理に使用される放射線としては、α線、β線、γ線、X線、電子線、中性子線など各種の電離性放射線を使用することができるが、特に限定されるものではない。これらの電離性放射線のうち、作業性、経済性あるいは架橋度の調節などの点から電子線が好ましく使用される。

かかる電子線の照射線量としては、好ましくは1~60Mrad、さらに好ましくは、3~40Mradである。1Mrad未満では架橋効果が小さ過ぎ、60Mradを越えるとコーティング加工布の収縮が起こったり、繊維強度の低下が大きくなり過ぎることがあり支障をきたす場合がある。

#### [実施例]

以下、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

また、実施例中の染料移行汚染堅牢性の評価は次の方法によった。

試験片(5cm×5cm)コーティング面と試験片

膜に損傷を与えず均一処理できることから好ましく使用される。

上述ガスの中でもAr、N<sub>2</sub>、He、空気などが架橋効率の点で好ましく使用される。

本発明の低温プラズマ処理条件としては、真空度が20Torr以下であればよいが、本発明でいう上述架橋構造を形成させるには、好ましくは0.01~0.4Torr、さらに好ましくは0.1~0.3Torrという真空度範囲であるか、または、1~20Torr、さらに好ましくは1.5~10Torrという真空度範囲のグロー放電がよい。すなわち、真空度が0.4~1Torrの範囲のグロー放電では架橋反応が起きにくい傾向がある。

さらに、本発明は、前述の真空度に加えて、プラズマ出力が、2~8W/cm<sup>2</sup>の範囲の条件を使用することにより、より一層架橋反応を促進させることができる。

さらに、その場合の処理時間として、好ましくは10~300秒、さらに好ましくは30秒~120秒の範囲を採用することができる。

と同一の白布に同一の樹脂をコーティングした添付片(5cm×5cm)のコーティング面が接触するようにガラス板2枚の間にはさみ、該ガラス板の上に4.5kg荷重をのせた形で、恒温熱処理機内で120℃×80分の熱処理をおこない、添付白布への染料移行汚染状態を観察し、グレースケールにてらして等級判定をおこなった。

また、架橋物量は、40℃のジメチルホルムアミド液に試料片を24時間浸漬し、不溶解物を濾別し、乾燥して、その重量をコーティング樹脂重量に対する重量%で示した。

#### 実施例1~8、比較例1

経糸50デニール24フィラメント、緯糸75デニール36フィラメントのポリエチレンテレフタレートフィラメント使い平織物を、分散染料レゾリン・ブルー・FBL(Resoline Blue FBL)3%owf、温度130℃で60分間染色し、常法に従い還元洗浄、水洗した後、170℃の温度でヒートセットをおこない、着色コーティング用基布を得た。

次に、ポリエステル系ポリウレタン樹脂（クリスボン8006HV：三洋化成（株）製のジメチルホルムアミド溶液を、該着色基布にナイフコーターでコーティングし、湿式法にて凝固し、塗布量25g/㎡のコーティング加工布を得た。

これらの加工布を、各種紫外線ランプで照射した後に、移行汚染試験した結果を表1に示した。

比較例1として、上述コーティング加工布に紫外線照射しないものについて、移行汚染試験し、結果を表1に示した。

表1から明らかなように、実施例1～8のものは、すぐれた移行防止性があることが判る。特に低波長領域に主波長をもつ低圧水銀ランプが、短時間処理で、すぐれた効果を示す。

表 1

	光源の種類	処理時間 (分)	移行汚染 (級)	染移物量 (重量%)
実施例 1	低圧水銀ランプ	0.5	3	12
" 2	"	1	3-4	37
" 3	"	3	4	62
" 4	"	5	5	85
" 5	高圧水銀ランプ	1	2	4
" 6	"	5	2-3	7
" 7	"	10	3	9
" 8	"	20	3-4	19
比較例 1	なし	-	1	0

表中

低圧水銀ランプ：波長領域=180～500nm、主波長=184.9nm、253.7nm  
高圧水銀ランプ：波長領域=220～700nm、主波長=365nm、253.7nm

#### 実施例9～10、比較例2

実施例1で使用したものと同一の染色布にアクリル樹脂（クリスコートP-1120大日本インキ（株））をナイフコーターでコーティングし、乾燥、熱処理15g/㎡の乾式コーティング加工布を得た。該コーティング加工布の膜面を低圧水銀ランプで1分及び3分の照射をおこない、照射しないものを比較例2として、移行汚染試験した結果を表2に示す。

表 2

	処理時間 (分)	移行汚染 (級)
実施例 9	1	4
10	3	5
比較例 2	なし	2

#### 実施例11～13、比較例3

実施例1で使用したアクリル樹脂を離型紙上にコーティングし乾燥、熱処理した40g/㎡の膜を実施例1と同一染色布にラミネートした。しかる後、膜面に低圧水銀ランプを用い0.5、1、

3分の紫外線照射をおこない、照射しないものを比較例3として移行汚染試験をした結果を表3に示す。

表 3

	処理時間 (分)	移行汚染 (級)
実施例 11	0.5	3-4
12	1	4
13	3	5
比較例 3	なし	2-3

本発明によるものは、すぐれた移行汚染防止効果があることが判る。

#### 実施例14～26、比較例4

経糸50デニール24フィラメント、緯糸75デニール36フィラメントのポリエステルフィラメント（東レ（株）製）使い平織物を分散染料レゾリン・ブルー・FBL（Resoline Blue FBL）3% owf、温度130℃で60分間染色し、常法に従い還元洗浄、水洗した後、170℃の温度でヒートセットをおこない、コーティング用染色布を得

た。

該染色布にポリエステル系ポリウレタン樹脂  
(クリスボン8006HV:三洋化成(株)製)のジ  
メチルホルムアミド溶液をナイフコーターでコー  
ティングし、湿式法にて凝固し、塗布量25g/  
㎡のコーティング加工布を得た。

次に下記条件にて、表4の真空度、出力、処理  
時間でプラズマ加工をおこない、移行汚染堅ろう  
性を評価した結果を表4に示した。

(プラズマ条件)

ベルジャータイプ プラズマ処理装置

ガス : 空気

ガス流量 : 20cc/分

真空度 : 0.1~3 Torr

出力 : 0.5~10ワット/㎡

処理時間 : 10~300秒

表4から、本発明によるものはすぐれた染料移  
行防止性能を有することが認められた。

	真空度 Torr	出力 W/㎡	処理時間 秒	移行汚染 級	架橋物量 重量%	
実施例 14	3	6	60	4	-	表4 意味 架橋物量欄の一印:測定せずの意
" 15	2	6	"	4	12.6	
" 16	1.5	2	"	3-4	-	
" 17	1.5	4	"	4	48.5	
" 18	1.5	6	"	5	-	
" 19	1.5	8	"	5	45.9	
" 20	1.5	10	"	5	-	
" 21	1.0	6	"	4	-	
" 22	0.4	4	"	3-4	-	
" 23	0.4	6	"	4	-	
" 24	0.4	8	"	4	-	
" 25	0.25	6	"	5	-	
" 26	1.5	6	30	4	-	
比較例 4	プラズマ処理なし			1	0	

#### 実施例27、比較例5

実施例14で使用した染色布にアクリル樹脂  
(クリスコートP-1120:大日本インキ(株)製)  
を乾式コーティングして20g/㎡のコーティン  
グ加工布を得た。該コーティング加工布の膜面を  
空気プラズマで1.2 Torrの真空度、5W/㎡プ  
ラズマ出力で45秒の処理をおこなったものの移  
行汚染は5級であった(実施例27)。

しかし、プラズマ処理しないもの(比較例5)  
は1~2級であった。

#### 実施例28~33、比較例6

経糸50デニール24フィラメント、緯糸75  
デニール36フィラメントのポリエステルフィラ  
メント(東レ(株)製)使い平織物を分散染料レゾリ  
ン・ブルー・FBL(Resoline Blue FBL) 3%  
owl、温度130℃で60分間染色し、常法に従  
い還元洗浄、水洗した後、170℃の温度でヒー  
トセットをおこない、コーティング用染色布を得  
た。

該染色布にポリエステル系ポリウレタン樹脂

(クリスボン8006HV:三洋化成(株)製)のジ  
メチルホルムアミド溶液をナイフコーターでコー  
ティングし、湿式法にて凝固し、塗布量25g/  
㎡のコーティング加工布を得た。

該コーティング加工布の膜面を電子線照射装置  
(日新ハイボルテージ(株)製)を用い、加速電圧2  
00KVで表5に示した条件で電子線を照射して、  
移行汚染防止効果を評価した結果を表5に示す。

表 5

	電子線照 射量Mrad	移行 汚染級	架橋物量 重量%
実施例 28	2	3	4.2
" 29	5	4	5.8
" 30	15	4	12.2
" 31	30	5	36.3
" 32	40	5	45.6
" 33	60	5	68.2
比較例 6	なし	1	0

表5から、本発明によるものは、すぐれた染料  
移行防止性能を有することが判る。

[発明の効果]

本発明により、分散染料移行防止性にすぐれた  
ポリエステル繊維コーティング加工布を提供する  
ことができ、産業資材用素材または衣料用素材と  
して好適に使用され得る。

特許出願人 東レ株式会社

第1頁の続き

⑤Int. Cl. 5

B 32 B 27/12  
D 06 M 10/08  
D 06 P 5/00

// D 06 M 101:32

識別記号

庁内整理番号

DBC Z

7258-4F

7306-4H  
7306-4H

9048-3B  
9048-3B

D 06 M 10/00

J  
K